

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-073374

(43)Date of publication of application : 15.03.1994

(51)Int.Cl.

C09K 11/06

C08G 61/10

H05B 33/14

(21)Application number : 05-106483

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 07.05.1993

(72)Inventor : ONISHI TOSHIHIRO
NOGUCHI MASANOBU
KUWABARA MASATO

(30)Priority

Priority number : 04165961

Priority date : 24.06.1992

Priority country : JP

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the luminance of an organic electroluminescent element by forming a luminescent layer contg. an org.-solvent-sol. conjugated polymer having a specified molecular structure and an electron-transporting compd. between a pair of transparent or translucent anode and cathode.

CONSTITUTION: On a transparent substrate such as glass is formed a cathode comprising tin oxide, etc., on which is applied a toluene soln., etc., of a conjugated polymer of the formula (wherein Ar is an arylene or arom. heterocyclic group substd. by a group such as a 1-22C alkyl, alkenyl, alkylthio, or 6-22C arom.



hydrocarbon group provided it forms the π electron conjugation with the adjacent arylene or arom. heterocyclic group; and $n > 5$) [e.g. a poly(3-alkyl-2,5-thienylene)] followed by thermal treatment under a reduced pressure, thus forming a luminescent layer with a thickness of 0.5 μ m to 10 μ m. On the luminescent layer is formed an electron-transporting layer comprising a benzoquinone compd., etc., followed by the vacuum deposition of an Mg-Ag alloy, etc., to form an electron injection cathode. Thus, the objective element exhibiting a high luminance at a low driving voltage is obtd.

* NOTICES *

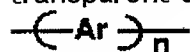
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

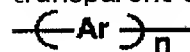
[Claim(s)]

[Claim 1] In an organic electroluminescence element which has a luminous layer at least in inter-electrode [which at least one side becomes from the anode and the negative pole of a transparent or translucent couple], this luminous layer is a lower type. [Formula 1]



Ar shows a repeating unit here — an aromatic ring or aromatic property heterocycle — the alkyl of at least one carbon numbers 1–22. They are an allylene group which has the substituent chosen from the alkoxy ***** alkylthio group and the aromatic hydrocarbon group of the carbon numbers 6–22, or an aromatic property heterocyclic compound group. And it is what forms the pi electron conjugated system which followed this aromatic ring of a repeating unit or aromatic property heterocycle which this aromatic ring or aromatic property heterocycle adjoins, n is five or more integers. Organic electroluminescence element by which having the structure expressed and meltable conjugated system polymers and an electron-transport-property compound being included in an organic solvent.

[Claim 2] In an organic electroluminescence element which has a luminous layer at least in inter-electrode [which at least one side becomes from the anode and the negative pole of a transparent or translucent couple], this luminous layer is a lower type. [Formula 2]



An organic electroluminescence element comprising:

Ar shows a repeating unit here — an aromatic ring or aromatic property heterocycle — alkyl of at least one carbon numbers 1–22. They are an allylene group which has the substituent chosen from an alkoxy ***** alkylthio group and an aromatic hydrocarbon group of the carbon numbers 6–22, or an aromatic property heterocyclic compound group. And a pi electron conjugated system which followed this aromatic ring of a repeating unit or aromatic property heterocycle which this aromatic ring or aromatic property heterocycle adjoins is formed, and n is five or more integers. Structure expressed

A layer which becomes an organic solvent from meltable conjugated system polymers, and adjoins this luminous layer and consists of an electron-transport-property compound between the negative pole and this luminous layer.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to an organic electroluminescence element (following organic EL device). detailed -- a solvent -- it is related with the organic EL device using an electron transport material with it, using meltable conjugated system polymers as a luminescent material.

[0002]

[Description of the Prior Art]The inorganic electroluminescent element (following inorganic EL element) used from the former needed high tension for making light emit. C.W.Tang and others makes organic fluorescent dye a luminous layer, and the organic EL device which has the two-layer structure which laminated the organic charge transport compound used for the photo conductor of electro photography, etc. at it is produced these days, As compared with what has only a luminous layer, the low voltage drive and the efficient and high-intensity organic EL device were realized (JP,59-194393,A). Since an organic EL device has the feature that luminescence of many colors is obtained easily in addition to a low voltage drive and high-intensity, compared with an inorganic EL element, many trials are reported about element structure, organic fluorescent dye, and an organic charge transport compound. [27 Japanese journal OBU applied physics (Jpn.J.Appl.Phys.), L269 (1988)] **[65 journal OBU applied physics (J. Appl.Phys.), 3610 pages (1989)] .Generally as a luminescent material, the organic fluorescent dye of low molecular weight is used, and until now as a luminescent material of polymers, WO No. 9013148 public presentation specification, JP,3-126787,A, applied physics Letters (Appl.Phys.Lett.) -- 58 volumes, It was only proposed by 1982 pages (1991), 30 Japanese journal OBU applied physics (Jpn.J.Appl.Phys.), L1938 (1991), said 30 volume, L1941 (1991), etc.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, it is hard to say that the organic EL device using the high polymer luminescent material reported so far has high driver voltage, and its luminosity is also not necessarily enough. Employing [the high polymer luminescent material is thermally stable and] those strong points efficiently, since the luminous layer which was easily excellent in homogeneity by the applying method can be formed, driver voltage is lower and the organic EL device which is high-intensity is demanded.

[0004]The purpose of this invention is to provide the low voltage drive using the high polymer luminescent material which can form the luminous layer which was easily excellent in homogeneity by the applying method, and a high-intensity organic EL device.

[0005]

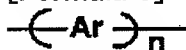
[Means for Solving the Problem]This invention persons have considered wholeheartedly a low voltage drive of an organic EL device which used a high polymer luminescent material as a luminous layer, and a rise in luminosity. As a result. [whether that for which an electron-transport-property compound was added to this is used as a luminous layer as a high polymer luminescent material using conjugated system polymers meltable to a solvent, and] Or by adjoining a polymers luminous layer and forming a layer of an electron-transport-property compound between a polymers luminous layer and the negative pole, it found out that low-

voltage-drive-izing and a rise in luminosity were realized compared with a case where a high polymer luminescent material is used independently, and resulted in this invention.

[0006]Namely, in an organic electroluminescence element which has a luminous layer at least in inter-electrode [which consists of the anode and the negative pole of a couple that at least one side of this invention is transparent or translucent], (1) this luminous layer has the structure expressed with the following-ization 3 -- a solvent -- meltable conjugated system polymers and an electron-transport-property compound are included. or -- (2) this luminous layer has the structure expressed with the following-ization 3 -- a solvent -- it is in providing an organic EL device consisting of meltable conjugated system polymers, and adjoining this luminous layer between this luminous layer and the negative pole, and having a layer of an electron-transport-property compound.

[0007]

[Formula 3]



Ar shows a repeating unit here -- an aromatic ring or aromatic property heterocycle -- the alkyl of at least one carbon numbers 1-22. They are an allylene group which has the substituent chosen from the alkoxy ***** alkylthio group and the aromatic hydrocarbon group of the carbon numbers 6-22, or an aromatic property heterocyclic compound group, And the pi electron conjugated system which followed this aromatic ring of a repeating unit or aromatic property heterocycle which this aromatic ring or aromatic property heterocycle adjoins is formed, and n is five or more integers.

[0008]Hereafter, the organic EL device of this invention is explained in detail. So that the conjugated system polymers used for this invention may be used as a luminescent material of an organic EL device and the structure may be expressed with the above-ization 3, The aromatic ring or aromatic property heterocycle which has the substituent chosen from the alkyl of at least one carbon numbers 1-22, the alkoxy ***** alkylthio group, and the aromatic hydrocarbon group of the carbon numbers 6-22 is made into a repeating unit, Between the aromatic ring of a ***** repeating unit, or aromatic property heterocycle, they push in combination which forms a pi electron conjugated system, and have joined together five or more pieces, and if meltable to an organic solvent, there will be no restriction in particular.

[0009]p-phenylene group which has the substituent chosen from alkyl of the carbon numbers 1-22, an alkoxy ***** alkylthio group, and an aromatic hydrocarbon group of the carbon numbers 6-22 as an Ar basis, A naphthalene-1,4-diyl group, a naphthalene-1,5-diyl group, a naphthalene-2,6-diyl group, an anthracen-9,10-diyl group, A 2,5-thienylene group, an azulene 1,3-diyl group, a carbazole 2,7-diyl group, a carbazole 3,6-diyl group, etc. are illustrated. As a basis which shows strong electroluminescence, a nuclear substitution object of p-phenylene group, a 2,5-thienylene group, and a carba sole 2,7-diyl group is preferred, and a nuclear substitution object of p-phenylene, 2, and 5-thienylene is more preferably preferred.

[0010]Since it is indispensable that it is meltable to a solvent, conjugated system polymers shown by ** 3 require that a basis chosen from an alkyl group of the carbon numbers 1-22, an alkoxy group, an alkylthio group, and an aromatic hydrocarbon group of the carbon numbers 6-22 should carry out one or more piece nuclear substitution. In order to give good fusibility, it is preferred that those one is an alkyl group, an alkoxy group, or an alkylthio group of the carbon numbers 4-22 at least among substituents. An alkyl group of the carbon numbers 4-22 with good membrane formation nature and especially an alkoxy group are preferred in these.

[0011]As an alkyl group of the above-mentioned carbon numbers 1-22, for example, it is a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, a pentyl group, a hexyl group, a heptyl group, an octyl group, a decyl group, a lauryl group, dodecyl, an octadecyl group, etc., and a pentyl group, a hexyl group, and a heptyl group are preferred. Or as an alkoxy group of the carbon numbers 1-22, It is a methoxy group, an ethoxy basis, a butoxy group, a pentyloxy group, a hexyloxy group, a heptyloxy group, an octyloxy group, a lauryl oxy group, a dodecyloxy group, an octadecyloxy group, etc., and a pentyloxy group, a hexyloxy group, and a heptyloxy group are

preferred. As an alkylthio group, a methylthio group, an ethyl thio group, a propyl thio group, It is a butyl thio group, a pentyl thio group, a hexyl thio group, a heptyl thio group, an octylthio group, a laurylthio group, a dodecyl thio group, an octadecyl thio group, etc., and a pentyl thio group, a hexyl thio group, and a heptyl thio group are preferred. as an aromatic hydrocarbon group — A phenyl group and 4 — an alkoxyphenyl group (as an alkoxy group — for example, a methoxy group.) An ethoxy basis, a butoxy group, a pentyloxy group, a hexyloxy group, a heptyloxy group, 4— An alkylphenyl group (as an alkyl group, they are a methoxy group, an ethoxy basis, a butoxy group, a pentyloxy group, a hexyloxy group, and a heptyloxy group), 1-naphthyl group, and 2-naphthyl group are illustrated.

[0012]Polymers which specifically have a repeating unit shown in the following tables 1–6 are illustrated. (A number in front is a number of a repeating unit of that to which an alkyl group in a repeating unit corresponds to a mentioned alkyl group.)

[0013]

[Table 1]

繰り返し単位構造	繰り返し単位構造の番号				
	アルキル基種類: フル	ヘキシル	ヘプシル	トシル	オクタデシル
3-アルキル-2,5-チエレン	1	2	3	4	5
3,4-ジアルキル-2,5-チエレン	6	7	8	9	10
2-アルキル-p-フェニレン	11	12	13	14	15
2,5-ジアルキル-p-フェニレン	16	17	18	19	20
2,3,5-トリアルキル-p-フェニレン	21	22	23	24	25
2-アルキルナフタレン-1,5-ジイル	26	27	28	29	30
3-アルキルナフタレン-1,5-ジイル	31	32	33	34	35
4-アルキルナフタレン-1,5-ジイル	36	37	38	39	40
2,4-ジアルキルナフタレン-1,5-ジイル	41	42	43	44	45
2,6-ジアルキルナフタレン-1,5-ジイル	46	47	48	49	50
2,7-ジアルキルナフタレン-1,5-ジイル	51	52	53	54	55
1-アルキルナフタレン-2,6-ジイル	56	57	58	59	60
3-アルキルナフタレン-2,6-ジイル	61	62	63	64	65
4-アルキルナフタレン-2,6-ジイル	66	67	68	69	70
1,4-ジアルキルナフタレン-2,6-ジイル	71	72	73	74	75
1,5-ジアルキルナフタレン-2,6-ジイル	76	77	78	79	80
1,7-ジアルキルナフタレン-2,6-ジイル	81	82	83	84	85

[0014]

[Table 2]

繰り返し単位構造	繰り返し単位構造の番号					
	アルキル基種類	アシル	ヘキシル	ヘプシル	ドシル	オクタシル
1-アシルアントラセン-9, 10ジイル		86	87	88	89	90
3-(4-アシルフェニル)-2, 5-フェニル		91	92	93	94	95
3, 4-ビス(4-アシルフェニル)-2, 5-フェニル		96	97	98	99	100
2, 5-ビス(4-アシルフェニル)-p-フェニル		101	102	103	104	105
2-(4-アシルフェニル)テトラリン-1, 5-ジイル		106	107	108	109	110
3-(4-アシルフェニル)テトラリン-1, 5-ジイル		111	112	113	114	115
4-(4-アシルフェニル)テトラリン-1, 5-ジイル		116	117	118	119	120
2, 4-ビス(4-アシルフェニル)テトラリン-1, 5-ジイル		121	122	123	124	125
2, 6-ビス(4-アシルフェニル)テトラリン-1, 5-ジイル		126	127	128	129	130

[0015]

[Table 3]

繰り返し単位構造	繰り返し単位構造の番号				
	アルキル基種類：7チル	ハキシル	ハ7チル	ド7チル	オクタ7チル
2,7-ビス(4-7チルキル7エニル)7アタレン-1,5-ジイル	131	132	133	134	135
1-(4-7チルキル7エニル)7アタレン-2,6-ジイル	136	137	138	139	140
3-(4-7チルキル7エニル)7アタレン-2,6-ジイル	141	142	143	144	145
4-(4-7チルキル7エニル)7アタレン-2,6-ジイル	146	147	148	149	150
1,4-ビス(4-7チルキル7エニル)7アタレン-2,6-ジイル	151	152	153	154	155
1,5-ビス(4-7チルキル7エニル)7アタレン-2,6-ジイル	156	157	158	159	160
1,7-ビス(4-7チルキル7エニル)7アタレン-2,6-ジイル	161	162	163	164	165
1-(4-7チルキル7エニル)7アントラセン-9,10-ジイル	166	167	168	169	170

[0016]

[Table 4]

繰り返し単位構造	繰り返し単位構造の番号				
	アルコキシ基種類: フトキシ	ヘキシルオキシ	ヘプタシルオキシ	デシルオキシ	オクタデシルオキシ
3-アルコキシ-2,5-フェニレン	171	172	173	174	175
3,4-ジアルコキシ-2,5-フェニレン	176	177	178	179	180
2-アルコキシ-p-フェニレン	181	182	183	184	185
2,5-ジアルコキシ-p-フェニレン	186	187	188	189	190
2,3,5-トリアルコキシ-p-フェニレン	191	192	193	194	195
2-アルコキシナフタレン-1,5-ジイル	196	197	198	199	200
3-アルコキシナフタレン-1,5-ジイル	201	202	203	204	205
4-アルコキシナフタレン-1,5-ジイル	206	207	208	209	210
2,4-ジアルコキシナフタレン-1,5-ジイル	211	212	213	214	215
2,6-ジアルコキシナフタレン-1,5-ジイル	216	217	218	219	220
2,7-ジアルコキシナフタレン-1,5-ジイル	221	222	223	224	225
1-アルコキシナフタレン-2,6-ジイル	226	227	228	229	230
3-アルコキシナフタレン-2,6-ジイル	231	232	233	234	235
4-アルコキシナフタレン-2,6-ジイル	236	237	238	239	240
1,4-ジアルコキシナフタレン-2,6-ジイル	241	242	243	244	245
1,5-ジアルコキシナフタレン-2,6-ジイル	246	247	248	249	250
1,7-ジアルコキシナフタレン-2,6-ジイル	251	252	253	254	255

[0017]

[Table 5]

繰り返し単位構造		繰り返し単位構造の番号				
アルコキシ基種類 :		フトキシ	ハキシルオキシ	ハブチルオキシ	デシルオキシ	オクタデシルオキシ
1-アルコキシプロパレン-9, 10-ジイル		256	257	258	259	260
3-(4-アルコキシフェニル)-2, 5-チエニル		261	262	263	264	265
2-(4-アルコキシフェニル)-2, 5-チエニル		266	267	268	269	270
2, 5-ビス(4-アルコキシフェニル)-p-フェニル		271	272	273	274	275
2-(4-アルコキシフェニル)ナフタレン-1, 5-ジイル		276	277	278	279	280
3-(4-アルコキシフェニル)ナフタレン-1, 5-ジイル		281	282	283	284	285
4-(4-アルコキシフェニル)ナフタレン-1, 5-ジイル		286	287	288	289	290
2, 4-ビス(4-アルコキシフェニル)ナフタレン-1, 5-ジイル		291	292	293	294	295
2, 6-ビス(4-アルコキシフェニル)ナフタレン-1, 5-ジイル		296	297	298	299	300

[0018]

[Table 6]

繰り返し単位構造	繰り返し単位構造の番号				
	アルコキシ基種類：フトキシ	ヘキシルオキシ	ヘプタシルオキシ	ドデシルオキシ	オクタデシルオキシ
2, 7-ビス(4-フルロキシフェニル)フタレン-1, 5-ジイル	301	302	303	304	305
1-(4-フルロキシフェニル)フタレン-2, 6-ジイル	306	307	308	309	310
3-(4-フルロキシフェニル)フタレン-2, 6-ジイル	311	312	313	314	315
4-(4-フルロキシフェニル)フタレン-2, 6-ジイル	316	317	318	319	320
1, 4-ビス(4-フルロキシフェニル)フタレン-2, 6-ジイル	321	322	323	324	325
1, 5-ビス(4-フルロキシフェニル)フタレン-2, 6-ジイル	326	327	328	329	330
1, 7-ビス(4-フルロキシフェニル)フタレン-2, 6-ジイル	331	332	333	334	335
1-(4-フルロキシフェニル)フトラセン-9, 10-ジイル	336	337	338	339	340

[0019]In these conjugated system high molecular compounds, from a viewpoint of high-intensity or film production nature, 1-10, 11-20, 91-105, 171-180, 181-190, 261-275 are preferred, and are 2-5, 17-20, 186-190 more preferably by the number of the above-mentioned repeating unit. These conjugated system polymers may be used independently, and two or more kinds may be mixed and they may be used. The copolymer which mixed two or more kinds of monomers corresponding to these polymers, and polymerized may be sufficient.

[0020]*n* expresses the number of repeating units, in ** 3, especially with five or more, are not limited, but. Since it may become difficult for a uniform film to be hard to be obtained, and for solubility to fall even if too large, and to produce a film uniformly if too small, as for the range of *n*, ten or more are preferred, and 10-10000 are more preferred.

[0021]When what is necessary is just for after-spreading desiccation to have removed the

solvent for this solution when membranes were formed from a solution using the conjugated system polymers of such organic solvent fusibility and an electron-transport-property compound is mixed, the same technique can be applied, and it is dramatically advantageous on manufacture.

[0022]Although not limited especially as a synthetic method of the conjugated system polymers shown by the above-ization 3, The reaction which Grignard-izes the dihalogen compound of the method of carrying out oxidative polymerization and a corresponding repeating unit, and polymerizes with oxidizers which carry out electrolytic polymerization of the corresponding monomer, such as a method and trivalent iron, the method of polymerizing with a zerovalent nickel complex similarly, etc. are illustrated. Since the purity affects a luminescent characteristic when using these conjugated system polymers as a luminous layer of an organic EL device, it is desirable after composition to carry out purification processing of reprecipitation refining, judgment by chromatography, etc.

[0023]As an electron-transport-property compound used for this invention, To the conjugated system polymers used as a luminescent material, especially if electron transport property is high, will not be limited, but. For example, an oxadiazole system compound, a benzoquinone series compound, a naphthoquinone system compound, an anthraquinone system compound, a tetracyano anthra quinodimethane system compound, a diphenyldicyano ethylene system compound, a diphenoquinone series compound, etc. are illustrated. Although it is specifically usable in publicly known things, such as what is indicated in JP,63-70257,A, a 63-175860 gazette, JP,2-135361,A, said 2-135359, and a 3-152184 gazette, An oxadiazole system compound, a benzoquinone series compound, and an anthraquinone system compound are preferred, and 2-(4-biphenyl)-5-(4-t-buthylphenyl)-1,3,4-oxadiazole, benzoquinone, and anthraquinone are preferred especially. These electron-transport-property compounds may be used independently, and two or more kinds may be mixed and they may be used.

[0024]When an electron-transport-property compound is mixed and used for the conjugated system polymers shown as a luminous layer of the organic EL device of this invention by ** 3 used as a luminescent material, Since the current which does not contribute to luminescence will increase if too large [when there is too little the quantity, its effect is small, and], when an organic EL device is used, the characteristics, such as luminosity, worsen. Although it changes also with molecular weights of the electron-transport-property compound to be used, 0.01 - 40wt% of the rate to mix is desirable to the conjugated system polymers shown by ** 3, and is 0.1 - 10wt% preferably [it is more desirable and] to 0.1 - 30wt% and a pan. As a mixing method, an electron-transport-property compound and these conjugated system polymers are dissolved in the same solvent, it is considered as a mixed solution, and the method of applying this is generally illustrated.

[0025]If the solvent in which the conjugated system polymers shown by ** 3 are dissolved has solubility to such an extent that it can be produced, there is no restriction in particular, and since the optimal solvent changes with kinds of these conjugated system polymers, it will choose suitably. When long chain groups, such as a with a carbon numbers of four or more alkyl group, an alkoxy group, or an alkylthio group, are contained in the repeating unit of conjugated system polymers, chloroform, A methylene chloride, ethylene chloride, a carbon tetrachloride, dimethylformamide, dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide, a TETORAHIDO franc, N-methyl pyrrolidone, toluene, xylene, propylene carbonate, etc. are illustrated. Film production nature is [among these] good, and chloroform, toluene, and a tetrahydrofuran are preferred as a solvent in which the above-mentioned electron transport material is moreover also dissolved.

[0026]In this invention, using the thing which made the conjugated system polymers shown by ** 3 distribute a known luminescent material as a luminous layer is also included. Although not limited especially as a luminescent material, for example Naphthalene and its derivative, Anthracene and its derivative, perylene and its derivative, a poly methine system, Coloring matter, such as a xanthene series, a coumarin series, and a cyanine system, 8-hydroxyquinoline and the metal complex of the derivative, aromatic amine, a tetraphenylcyclopentadiene and its derivative, tetraphenylbutadiene, its derivative, etc. can be used. Specifically, it is usable in publicly known things, such as what is indicated, for example in JP,57-51781,A and a 59-194393

gazette.

[0027] Manufacture of the organic EL device of this invention is described below. What formed the transparent or translucent electrode on transparent substrates, such as glass and a transparent plastic, as a transparent or translucent electrode by the electrode of the couple which consists of the anode and the negative pole is used. As a material of the anode, a conductive metal oxide film, a translucent metal thin film, etc. are used. Specifically, it is indium tin oxide. (ITO) Tin oxide (NESA) Au, Pt, Ag, Cu, etc. are used. As a manufacturing method, a vacuum deposition method, sputtering process, plating, etc. are used.

[0028] Subsequently, the luminous layer of conjugated system polymers is formed on this anode. The applying methods which use the solution which dissolved conjugated system polymers in the organic solvent as a method for film deposition, such as the spin coating method, casting method, a dipping method, the bar coat method, the roll coat method, and a spray method, are illustrated.

[0029] As thickness of a luminous layer, 0.5 nm – 10 micrometers are 1 nm – 1 micrometer preferably. In order to raise current density and to raise luminous efficiency, the range of 10–500 nm is preferred. When it thin-film-izes by the applying method, in order to remove a solvent, it is desirable under decompression or an inert atmosphere to heat-treat at the temperature of 60–100 °C preferably 30–200 °C.

[0030] Subsequently, an electron transport layer is formed on this luminous layer. Although not limited, especially as a method for film deposition of an electron-transport-property compound A vacuum deposition method, Or the spin coating method after melting this compound in an organic solvent, Casting method, a dipping method, the bar coat method, the roll coat method, After using the applying methods, such as a spray method, or mixing further known high molecular compound and electron-transport-property compound by solution states or a molten state, Membranes can be formed using the applying methods, such as the spin coating method, casting method, a dipping method, the bar coat method, the roll coat method, and a spray method. Especially as a known high molecular compound to mix, although not limited, what has the absorption what does not check charge transport to a degree very much is preferred, and not strong to visible light is used suitably. For example, poly (N-vinylcarbazole), poly aniline, and its derivative, Vinyl system polymer, such as poly (p-phenylenevinylene) and its derivative, poly (2,5-thienylene vinylene) and its derivative, polycarbonate, polymethacrylate, polymethylmethacrylate, polystyrene, and polyvinyl chloride, a polysiloxane, etc. are illustrated. It is preferred to use the applying method in that a film can be produced easily.

[0031] Although thickness which a pinhole does not generate at least is required for the thickness of an electron transport layer, if not much thick, resistance of an element will increase, high driver voltage is needed, and it is not preferred. Therefore, 0.5 nm – 10 micrometers of thickness [1 nm – 1 micrometer of] of an electron transport layer are 5–200 nm still more preferably.

[0032] Although the above described the case where the luminous layer and electron transport layer which consist of conjugated system polymers were laminated and provided, When forming the luminous layer containing conjugated system polymers and an electron-transport-property compound, conjugated system polymers and an electron transport compound using the mixed solution which dissolved in the organic solvent The spin coating method, The method of forming membranes by the applying methods, such as casting method, a dipping method, the bar coat method, the roll coat method, and a spray method, is adopted. Thickness is the same range as the thickness of said luminous layer. In this invention, it is also possible to laminate the luminous layer containing the luminous layer and conjugated system polymers which consist of conjugated system polymers, and an electron-transport-property compound.

[0033] Subsequently, when a luminous layer is a mixed layer of conjugated system polymers and an electron-transport-property compound and the luminous layer and the electron transport layer are laminated on this layer again, an electrode is provided on an electron transport layer. This electrode turns into the electron injection negative pole. Especially as the material, although not limited, a small material of ionization energy is preferred. For example, aluminum, In, Mg, and Mg–Ag alloy, In–Ag alloy, a Mg–In alloy, Ca and those alloys, Li(s) and those alloys, a graphite thin

film, etc. are used. In the case of an unstable material, a material stable in the air, such as aluminum, Au, Ag, and Pt, may be further created on a cathode material as a protective film in the air among these cathode materials, for example. As a manufacturing method of the negative pole, publicly known methods, such as a vacuum deposition method and sputtering process, are used.

[0034]The anode / luminous layer (mixture of a luminescent material and an electron-transport-property compound) / negative pole described as a structure of the EL element of this invention until now (it is shown that / laminated the layer), Or when laminating the still more publicly known electron hole transporting bed in addition to the structure of the anode / luminous layer / electron transport layer / negative pole, the structure of the anode / electron hole transporting bed / luminous layer / electron transport layer / negative pole, and the anode / electron hole transporting bed / luminous layer (mixture of a luminescent material and an electron-transport-property compound) / negative pole is mentioned. The laminated structure etc. which furthermore have a known buffer layer between the anode, a luminous layer, or an electron hole transporting bed or between the negative pole and an electron transport layer can also be taken.

[0035]

[Example]Hereafter, although the example of this invention is shown, this invention is not limited to these.

[0036]Reference example[Poly (the 3-hexyl- 2, 5-thienylene) composition] making chloroform dissolve 1.7 g of 3-hexylthiophenes in 100 ml -- this -- ferric chloride -- 4 time Eq of 3-hexylthiophene -- in addition, it reacted at the room temperature for 5 hours. After the reaction, when 500 ml of methanol was added, green precipitation arose. This was dried after filtration and washing. 1.6g of settlings were obtained. A poly (the 3-hexyl- 2, 5-thienylene) structure was checked from the infrared absorption spectrum and the ultraviolet and visible absorption spectrum. The number average molecular weight of the polystyrene conversion by GPC was 43,000.

[0037]By example 1 sputtering, to the glass substrate which attached the ITO film by a thickness of 40 nm. It is 2-(4-biphenyl)-5-(4-t-buthylphenyl)-1, 3, and 4-oxadiazole (henceforth, PBD) as the poly (3-hexyl-2,5-thienylene) obtained by the reference example 1, and an electron-transport-property compound. Membranes were formed by a thickness of 30 nm with the spin coat using the 0.4wt% chloroform fluid of [the mixing ratio to poly (3-hexyl-2.5-thienylene) of PBD is 1. 4wt% here]. Subsequently, after drying this at 60 ** under decompression for 1 hour, on it, 150 nm of Mg-Ag alloys (Mg:Ag is 10:1 at a weight ratio) were vapor-deposited as the negative pole, and the organic EL device was produced. The degree of vacuum at the time of vacuum evaporation was below 3×10^{-6} Torr. When the voltage 19V was impressed to this element in the dark room, the current of current density 602 mA/cm^2 flowed and the red EL luminescence of luminosity 4.58 cd/m^2 was observed. Luminosity was measured by luminance meter LS-100 (made by Minolta Co., Ltd.). At this time, the luminosity in a dark room was below 0.01 cd/m^2 .

[0038]Anthraquinone was used instead of PBD as an example 2 electron-transport-property compound. [The mixing ratio to poly (the 3-hexyl- 2, 5-thienylene) of anthraquinone was 1. 5wt% here.] Except created the organic EL device which has a 30-nm-thick luminous layer by the same method as Example 1. In this element, when luminosity was measured by the same method as Example 1, the red EL luminescence of luminosity 3.22 cd/m^2 was observed. The voltage impressed at this time is 13V, and the current of 602 mA/cm^2 flowed through it.

[0039]The organic EL device which has a 30-nm-thick luminous layer by the same method as Example 1 was produced except not mixing an electron-transport-property compound to comparative example poly (the 3-hexyl- 2, 5-thienylene). When luminosity was measured by the same method as Example 1, the EL luminescence of luminosity 0.83 cd/m^2 was observed, but the color was not able to check this element. The voltage impressed at this time is 15V, and the current of 602 mA/cm^2 flowed through it.

[0040]

[Effect of the Invention]As explained above, moreover as compared with the conventional thing, luminosity of the organic EL device of this invention is improving by the low voltage drive. The use as devices, such as a source of sheet-like light as a back light and a flat-panel display, is possible.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-73374

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06		Z 9159-4H		
C 0 8 G 61/10	N L F	8215-4 J		
H 0 5 B 33/14				

審査請求 未請求 請求項の数2(全 11 頁)

(21)出願番号	特願平5-106483	(71)出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成5年(1993)5月7日	(72)発明者	大西 敏博 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(31)優先権主張番号	特願平4-165961	(72)発明者	野口 公信 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(32)優先日	平4(1992)6月24日	(72)発明者	桑原 真人 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(33)優先権主張国	日本(J P)	(74)代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

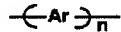
【目的】塗布法により容易に均一性に優れた発光層を形成できる共役系高分子を発光材料として用いた低電圧駆動、高輝度の有機EL素子を提供すること。

【構成】ポリ(3-ヘキシル-2, 5-チエニレン)と2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールの混合物を発光層とした有機エレクトロルミネッセンス素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が、下式

【化1】



(ここでArは、繰り返し単位を示し、芳香族環または芳香族性複素環に少なくとも1つの炭素数1～22のアルキル、アルコキシおよびアルキルチオ基ならびに炭素数6～22の芳香族炭化水素基から選ばれた置換基を有するアリーレン基または芳香族性複素環化合物基であり、且つ該芳香族環または芳香族性複素環が隣接する繰り返し単位の該芳香族環または芳香族性複素環と連続した π 電子共役系を形成するものであり、nは5以上の整数である。)で表される構造を有し、有機溶媒に可溶な共役系高分子および電子輸送性化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が、下式

【化2】



(ここでArは、繰り返し単位を示し、芳香族環または芳香族性複素環に少なくとも1つの炭素数1～22のアルキル、アルコキシおよびアルキルチオ基ならびに炭素数6～22の芳香族炭化水素基から選ばれた置換基を有するアリーレン基または芳香族性複素環化合物基であり、且つ該芳香族環または芳香族性複素環が隣接する繰り返し単位の該芳香族環または芳香族性複素環と連続した π 電子共役系を形成するものであり、nは5以上の整数である。)で表される構造を有し、有機溶媒に可溶な共役系高分子よりなり、且つ陰極と該発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送性化合物からなる層を設けたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子（以下有機EL素子）に関するものである。詳しくは、溶媒可溶な共役系高分子を発光材料として用い、それと共に電子輸送材料を用いた有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から用いられている無機エレクトロルミネッセンス素子（以下無機EL素子）は発光させるのに高電圧が必要であった。最近、C. W. Tangら

は有機蛍光色素を発光層とし、それに電子写真の感光体等に用いられていた有機電荷輸送化合物を積層した二層構造を有する有機EL素子を作製し、発光層のみを有するものに比較して低電圧駆動、高効率、高輝度の有機EL素子を実現させた（特開昭59-194393号公報）。有機EL素子は無機EL素子に比べ、低電圧駆動、高輝度に加えて多数の色の発光が容易に得られるという特長があることから、素子構造や有機蛍光色素、有機電荷輸送化合物について多くの試みが報告されている〔ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（Jpn. J. Appl. Phys.）27巻、L269（1988年）〕、〔ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（J. Appl. Phys.）65巻、3610頁（1989年）〕。これまでに、発光材料としては低分子量の有機蛍光色素が一般に用いられており、高分子の発光材料としては、WO9013148号公開明細書、特開平3-126787号公報、アプライド・フィジックス・レターズ（Appl. Phys. Lett.）58巻、1982頁（1991年）、ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（Jpn. J. Appl. Phys.）30巻、L1938（1991年）、同30巻、L1941（1991年）などで提案されているにすぎなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これまで報告されてきた高分子発光材料を用いた有機EL素子は駆動電圧が高く、輝度も必ずしも十分とは言えないものであった。高分子発光材料は熱的に安定であり、また塗布法により容易に均一性に優れた発光層を形成できることから、それらの長所を生かしながら、より駆動電圧が低く、高輝度である有機EL素子が要望されている。

【0004】 本発明の目的は塗布法により容易に均一性に優れた発光層を形成できる高分子発光材料を用いた低電圧駆動、高輝度の有機EL素子を提供することにある。

【0005】

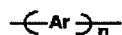
【課題を解決するための手段】 本発明者等は、高分子発光材料を発光層として用いた有機EL素子の低電圧駆動、高輝度化を鋭意検討してきた。その結果、高分子発光材料として、溶媒に可溶な共役系高分子を用い、これに電子輸送性化合物を添加したものを発光層として用いるか、または、高分子発光層と陰極との間に高分子発光層に隣接して電子輸送性化合物の層を形成することにより、高分子発光材料を単独で用いた場合に比べて低電圧駆動化、高輝度化が実現されることを見出し本発明に至った。

【0006】 すなわち、本発明は、少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネ

ッセンス素子において、(1)該発光層が下記化3で表される構造を有し、溶媒可溶な共役系高分子および電子輸送性化合物を含むこと、あるいは(2)該発光層が下記化3で表される構造を有し、溶媒可溶な共役系高分子よりなり、且つ該発光層と陰極の間に該発光層に隣接して電子輸送性化合物の層を有することを特徴とする有機EL素子を提供することにある。

【0007】

【化3】



(ここでArは、繰り返し単位を示し、芳香族環または芳香族性複素環に少なくとも1つの炭素数1～22のアルキル、アルコキシおよびアルキルチオ基ならびに炭素数6～22の芳香族炭化水素基から選ばれた置換基を有するアリーレン基または芳香族性複素環化合物基であり、且つ該芳香族環または芳香族性複素環が隣接する繰り返し単位の該芳香族環または芳香族性複素環と連続した π 電子共役系を形成するものであり、nは5以上の整数である。)

【0008】以下、本発明の有機EL素子について詳細に説明する。本発明に用いられる共役系高分子は有機EL素子の発光材料として用いられ、その構造は上記化3で表されるように、少なくとも1つの炭素数1～22のアルキル、アルコキシおよびアルキルチオ基ならびに炭素数6～22の芳香族炭化水素基から選ばれた置換基を有する芳香族環または芳香族性複素環を繰り返し単位とし、それらが、隣合う繰り返し単位の芳香族環または芳香族性複素環の間で π 電子共役系を形成する結合をとおして5個以上結合しているもので、有機溶媒に可溶であれば特に制限はない。

【0009】Ar基としては炭素数1～22のアルキル、アルコキシおよびアルキルチオ基ならびに炭素数6～22の芳香族炭化水素基から選ばれた置換基を有するp-フェニレン基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-1, 5-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、アントラセン-9, 10-ジイル基、2, 5-チエニレン基、アズレン-1, 3-ジイル基、カルバゾール-2, 7-ジイル基、カルバゾール-3, 6-ジイル基等が例示される。強いエレクトロルミネッセンスを示す基としてはp-フェニレン基、2, 5-チエニレン基、カルバゾール-2, 7-ジイル基の核置換体が好ま

しく、より好ましくはp-フェニレン、2, 5-チエニレンの核置換体が好ましい。

【0010】さらに、化3で示される共役系高分子は溶媒に可溶であることが必須であることから、炭素数1～22のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基ならびに炭素数6～22の芳香族炭化水素基から選ばれた基が1個以上核置換していることが必要である。良好な可溶性を与えるには、置換基の内、少なくともそれらの一つが炭素数4～22のアルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基であることが好ましい。これらのなかで成膜性が良好な炭素数4～22のアルキル基、アルコキシ基が特に好ましい。

【0011】上記炭素数1～22のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基、ドデシル基、オクタデシル基などであり、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基が好ましい。または炭素数1～22のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ラウリルオキシ基、ドデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基などであり、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基が好ましい。アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ラウリルチオ基、ドデシルチオ基、オクタデシルチオ基などであり、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基が好ましい。芳香族炭化水素基としてはフェニル基、4-アルコキシフェニル基（アルコキシ基としては例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基）、4-アルキルフェニル基（アルキル基としては例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基）、1-ナフチル基、2-ナフチル基が例示される。

【0012】具体的には、下記表1～6に示す繰り返し単位をもつ高分子が例示される。（表中の数字は繰り返し単位中のアルキル基が左記のアルキル基に該当するものの繰り返し単位の番号である。）

【0013】

【表1】

繰り返し単位構造	繰り返し単位構造の番号				
	アルキル基種類: フォル	ヘキシル	ヘプタシル	ドデシル	オクタデシル
3-アルキル-2,5-チエンレン	1	2	3	4	5
3,4-ジアルキル-2,5-チエンレン	6	7	8	9	10
2-アルキル-p-フェニレン	11	12	13	14	15
2,5-ジアルキル-p-フェニレン	16	17	18	19	20
2,3,5-トリアルキル-p-フェニレン	21	22	23	24	25
2-アルキルナフタレン-1,5-ジイル	26	27	28	29	30
3-アルキルナフタレン-1,5-ジイル	31	32	33	34	35
4-アルキルナフタレン-1,5-ジイル	36	37	38	39	40
2,4-ジアルキルナフタレン-1,5-ジイル	41	42	43	44	45
2,6-ジアルキルナフタレン-1,5-ジイル	46	47	48	49	50
2,7-ジアルキルナフタレン-1,5-ジイル	51	52	53	54	55
1-アルキルナフタレン-2,6-ジイル	56	57	58	59	60
3-アルキルナフタレン-2,6-ジイル	61	62	63	64	65
4-アルキルナフタレン-2,6-ジイル	66	67	68	69	70
1,4-ジアルキルナフタレン-2,6-ジイル	71	72	73	74	75
1,5-ジアルキルナフタレン-2,6-ジイル	76	77	78	79	80
1,7-ジアルキルナフタレン-2,6-ジイル	81	82	83	84	85

【0015】

【表3】

(5)

特開平6-73374

繰り返し単位構造	繰り返し単位構造の番号				
	アルキル基種類 :	ブ	ヘ	ド	オ
1-アルキルアゾトレン-9,10ジイル		86	87	88	89
3-(4-アルキルフェニル)-2,5-チエレン		91	92	93	94
3,4-ビス(4-アルキルフェニル)-2,5-チエレン		96	97	98	99
2,5-ビス(4-アルキルフェニル)-p-フェニル		101	102	103	104
2-(4-アルキルフェニル)ナフタレン-1,5-ジイル		106	107	108	109
3-(4-アルキルフェニル)ナフタレン-1,5-ジイル		111	112	113	114
4-(4-アルキルフェニル)ナフタレン-1,5-ジイル		116	117	118	119
2,4-ビス(4-アルキルフェニル)ナフタレン-1,5-ジイル		121	122	123	124
2,6-ビス(4-アルキルフェニル)ナフタレン-1,5-ジイル		126	127	128	129
					130

繰り返し単位構造	繰り返し単位構造の番号				
	アルキル基種類：アチル	ヘキシル	ヘプシル	ドデシル	オクタデシル
2,7-ビス(4-アチルフェニル)ナフタレン-1,5-ジイル	131	132	133	134	135
1-(4-アチルフェニル)ナフタレン-2,6-ジイル	136	137	138	139	140
3-(4-アチルフェニル)ナフタレン-2,6-ジイル	141	142	143	144	145
4-(4-アチルフェニル)ナフタレン-2,6-ジイル	146	147	148	149	150
1,4-ビス(4-アチルフェニル)ナフタレン-2,6-ジイル	151	152	153	154	155
1,5-ビス(4-アチルフェニル)ナフタレン-2,6-ジイル	156	157	158	159	160
1,7-ビス(4-アチルフェニル)ナフタレン-2,6-ジイル	161	162	163	164	165
1-(4-アチルフェニル)アントラセン-9,10-ジイル	166	167	168	169	170

【0016】

【表4】

繰り返し単位構造	繰り返し単位構造の番号				
	アルコキシ基種類：フトキシ	ヘキシルオキシ	ヘプタフルオキシ	デシルオキシ	オクタデシルオキシ
3-フルコキシ-2, 5-ジエニル	171	172	173	174	175
3, 4-ジアフルコキシ-2, 5-ジエニル	176	177	178	179	180
2-フルコキシ-p-フェニル	181	182	183	184	185
2, 5-ジアフルコキシ-p-フェニル	186	187	188	189	190
2, 3, 5-トリフルコキシ-p-フェニル	191	192	193	194	195
2-フルコキシナフタレン-1, 5-ジイル	196	197	198	199	200
3-フルコキシナフタレン-1, 5-ジイル	201	202	203	204	205
4-フルコキシナフタレン-1, 5-ジイル	206	207	208	209	210
2, 4-ジアフルコキシナフタレン-1, 5-ジイル	211	212	213	214	215
2, 6-ジアフルコキシナフタレン-1, 5-ジイル	216	217	218	219	220
2, 7-ジアフルコキシナフタレン-1, 5-ジイル	221	222	223	224	225
1-フルコキシナフタレン-2, 6-ジイル	226	227	228	229	230
3-フルコキシナフタレン-2, 6-ジイル	231	232	233	234	235
4-フルコキシナフタレン-2, 6-ジイル	236	237	238	239	240
1, 4-ジアフルコキシナフタレン-2, 6-ジイル	241	242	243	244	245
1, 5-ジアフルコキシナフタレン-2, 6-ジイル	246	247	248	249	250
1, 7-ジアフルコキシナフタレン-2, 6-ジイル	251	252	253	254	255

繰り返し単位構造		繰り返し単位構造の番号				
アルコキシ基種類 :		71キシ	ハキシ材キシ	ハナ材キシ	デシ材キシ	オクタデシ材キシ
1-7フルコキシプロペン-9,10-ジイル		256	257	258	259	260
3-(4-7フルコキシエニル)-2,5-ジエニル		261	262	263	264	265
2-(4-7フルコキシエニル)-2,5-ジエニル		266	267	268	269	270
2,5-ビス(4-7フルコキシエニル)-p-フェニル		271	272	273	274	275
2-(4-7フルコキシエニル)ナフタレン-1,5-ジイル		276	277	278	279	280
3-(4-7フルコキシエニル)ナフタレン-1,5-ジイル		281	282	283	284	285
4-(4-7フルコキシエニル)ナフタレン-1,5-ジイル		286	287	288	289	290
2,4-ビス(4-7フルコキシエニル)ナフタレン-1,5-ジイル		291	292	293	294	295
2,6-ビス(4-7フルコキシエニル)ナフタレン-1,5-ジイル		296	297	298	299	300

【0018】

【表6】

繰り返し単位構造	繰り返し単位構造の番号				
	アルコキシ基種類	フトキシ	ヘキシルオキシ	ヘブチルオキシ	オクタデシルオキシ
2,7-ビス(4-7Hコキシフェニル)ナフタレン-1,5-ジイル		301	302	303	305
1-(4-7Hコキシフェニル)ナフタレン-2,6-ジイル		306	307	308	310
3-(4-7Hコキシフェニル)ナフタレン-2,6-ジイル		311	312	313	315
4-(4-7Hコキシフェニル)ナフタレン-2,6-ジイル		316	317	318	320
1,4-ビス(4-7Hコキシフェニル)ナフタレン-2,6-ジイル		321	322	323	325
1,5-ビス(4-7Hコキシフェニル)ナフタレン-2,6-ジイル		326	327	328	330
1,7-ビス(4-7Hコキシフェニル)ナフタレン-2,6-ジイル		331	332	333	335
1-(4-7Hコキシフェニル)アトラペン-9,10-ジイル		336	337	338	340

【0019】これらの共役系高分子化合物の中で高輝度や製膜性の観点から、上記繰り返し単位の番号で1~10、11~20、91~105、171~180、181~190、261~275が好ましく、より好ましくは、2~5、17~20、186~190である。これらの共役系高分子は単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。また、これらの重合体に対応するモノマーの2種類以上を混合して重合した共重合体でもよい。

【0020】化3において、nは繰り返し単位の数を表し、5以上であれば特に限定されないが、余りにも小さ

すぎると均一な膜が得られにくい場合があり、また、余りに大きすぎても溶解性が低下し、均一に製膜することが困難になる場合があるのでnの範囲は10以上が好ましく、10~10000がより好ましい。

【0021】これらの有機溶媒可溶性の共役系高分子を用いて溶液から成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけでよく、また、電子輸送性化合物を混合した場合においても同様な手法が適用でき、製造上非常に有利である。

【0022】上記化3で示される共役系高分子の合成法としては特に限定されないが、相当するモノマーを電解重合する方法、3価の鉄などの酸化剤で酸化重合する方法、相当する繰り返し単位のジハロゲン化合物をグリニャール化して重合する反応、同様に0価ニッケル錯体により重合させる方法などが例示される。また、これらの共役系高分子を有機EL素子の発光層として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、合成後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化处理をすることが望ましい。

【0023】本発明に用いられる電子輸送性化合物としては、発光材料として使用する共役系高分子に対して電子輸送性が高ければ特に限定されないが、例えば、オキサジアゾール系化合物、ベンゾキノ系化合物、ナフトキノ系化合物、アントラキノ系化合物、テトラシアノアントラキノジメタン系化合物、ジフェニルジシアノエチレン系化合物、ジフェノキノ系化合物等が例示される。具体的には、特開昭63-70257、同63-175860号公報、特開平2-135361、同2-135359、同3-152184号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能であるが、オキサジアゾール系化合物、ベンゾキノ系化合物、アントラキノ系化合物が好ましく、特に、2-(4-ピフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノ、アントラキノが好ましい。これらの電子輸送性化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0024】本発明の有機EL素子の発光層として、発光材料として用いられる化3で示される共役系高分子に電子輸送性化合物を混合して使用する場合、その量は少なすぎると効果が小さく、多すぎると発光に寄与しない電流が増加するため、有機EL素子にした場合、輝度等の特性が悪くなる。使用する電子輸送性化合物の分子量によっても異なるが、混合する割合は化3で示される共役系高分子に対して0.01~40wt%が好ましく、より好ましくは0.1~30wt%、さらに好ましくは0.1~10wt%である。混合方法としては電子輸送性化合物と該共役系高分子を同一溶媒に溶解させ、混合溶液とし、これを塗布する方法が一般的に例示される。

【0025】化3で示される共役系高分子を溶解させる溶媒は製膜できる程度に溶解性があれば、特に制限はな

く、該共役系高分子の種類により最適溶媒は異なるので適宜選択する。共役系高分子の繰り返し単位中に炭素数4以上のアルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基等の長鎖基が含まれている場合にはクロロホルム、塩化メチレン、塩化エチレン、4塩化炭素、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、N-メチルピロリドン、トルエン、キシレン、プロピレンカーボネート等が例示される。これらの内で製膜性が良好で、しかも、上記の電子輸送材料も溶解させる溶媒としてはクロロホルム、トルエン、テトラヒドロフランが好ましい。

【0026】本発明においては、化3で示される共役系高分子に、既知の発光材料を分散させたものを発光層として用いることも含まれる。発光材料としては特に限定されないが、例えば、ナフタレン及びその誘導体、アントラセン及びその誘導体、ペリレン及びその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエン及びその誘導体、テトラフェニルプタジェン及びその誘導体などを用いることができる。具体的には、例えば特開昭57-51781、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

【0027】本発明の有機EL素子の製造について以下に述べる。陽極および陰極からなる一对の電極で、透明または半透明な電極としては、ガラス、透明プラスチック等の透明基板の上に透明または半透明の電極を形成したものが用いられる。陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的にはインジウム・スズ・オキシド(ITO)、酸化スズ(NESA)、Au、Pt、Ag、Cu等が用いられる。作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法、メッキ法等が用いられる。

【0028】次いで、この陽極上に共役系高分子の発光層を形成する。成膜方法としては共役系高分子を有機溶媒に溶解した溶液を使用したスピンコーティング法、キャストリング法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法、スプレー法等の塗布法が例示される。

【0029】発光層の膜厚としては0.5nm~10μm、好ましくは1nm~1μmである。電流密度を上げて発光効率を上げるためには10~500nmの範囲が好ましい。なお、塗布法により薄膜化した場合には、溶媒を除去するため、減圧下あるいは不活性雰囲気下、30~200℃、好ましくは60~100℃の温度で熱処理することが望ましい。

【0030】次いでこの発光層の上に電子輸送層を形成する。電子輸送性化合物の成膜方法としては、特に限定されないが、真空蒸着法、あるいは該化合物を有機溶媒に溶かした後、スピンコーティング法、キャストリング

法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法、スプレー法等の塗布法を用いたり、さらに既知の高分子化合物と電子輸送性化合物とを溶液状態または熔融状態で混合した後、スピンコーティング法、キャストリング法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法、スプレー法等の塗布法を用いて成膜することができる。混合する既知の高分子化合物としては、特に限定されないが、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また、可視光に対する吸収が強いものが好適に用いられる。例えば、ポリ(N-ビニルカルbazol)、ポリアニリン及びその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)及びその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)及びその誘導体、ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンおよびポリ塩化ビニル等のビニル系ポリマー、ポリシロキサンなどが例示される。製膜が容易に行なえるという点では、塗布法を用いることが好ましい。

【0031】電子輸送層の膜厚は、少なくともピンホールが発生しないような厚みが必要であるが、あまり厚いと素子の抵抗が増加し、高い駆動電圧が必要となり好ましくない。したがって、電子輸送層の膜厚は0.5nm~10μm、好ましくは1nm~1μm、さらに好ましくは5~200nmである。

【0032】上記は共役系高分子からなる発光層と電子輸送層を積層して設ける場合について述べたが、共役系高分子と電子輸送性化合物を含む発光層を形成する場合は共役系高分子と電子輸送化合物を有機溶媒に溶解した混合溶液を用いてスピンコーティング法、キャストリング法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法、スプレー法等の塗布法により成膜する方法が採用される。膜厚は前記発光層の厚みと同様な範囲である。また、本発明においては、共役系高分子からなる発光層と共役系高分子と電子輸送性化合物を含む発光層を積層することも可能である。

【0033】次いで、発光層が共役系高分子と電子輸送性化合物との混合層の場合はこの層の上に、また発光層と電子輸送層が積層されている場合は電子輸送層の上に電極を設ける。この電極は電子注入陰極となる。その材料としては、特に限定されないが、イオン化エネルギーの小さい材料が好ましい。例えば、Al、In、Mg、Mg-Ag合金、In-Ag合金、Mg-In合金、Caおよびそれらの合金、Liおよびそれらの合金、グラファイト薄膜等が用いられる。これら陰極材料のうち空气中で不安定な材料の場合、保護膜として、例えばAl、Au、Ag、Ptなどの空气中で安定な材料を更に陰極材料の上に作成してもよい。陰極の作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法等公知の方法が用いられる。

【0034】なお、本発明のEL素子の構造としては、これまで述べた陽極/発光層(発光材料と電子輸送性化

合物の混合物) / 陰極 (／は層を積層したことを示す)、あるいは陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極の構造以外に、さらに公知の正孔輸送層を積層する場合は陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極、陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 (発光材料と電子輸送性化合物の混合物) / 陰極の構造が挙げられる。さらに陽極と発光層もしくは正孔輸送層の間、または陰極と電子輸送層との間に既知のバッファ層を有する積層構造等をとることができる。

【0035】

【実施例】以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0036】参考例

〔ポリ (3-ヘキシル-2, 5-チエニレン) の合成〕
3-ヘキシルチオフェン 1.7 g をクロロホルムに 100 ml に溶解させ、これに塩化第2鉄を 3-ヘキシルチオフェンの4倍当量加え、室温で5時間反応した。反応後、メタノールを 500 ml 加えたところ、緑色の沈澱が生じた。これを濾過、洗浄後乾燥した。沈澱物は 1.6 g 得られた。赤外吸収スペクトル、紫外可視吸収スペクトルからポリ (3-ヘキシル-2, 5-チエニレン) の構造を確認した。また、GPCによるポリスチレン換算の数平均分子量は 43,000 であった。

【0037】実施例1

スパッタリングによって、40 nm の厚みで ITO 膜を付けたガラス基板に、参考例1で得たポリ (3-ヘキシル-2, 5-チエニレン) と電子輸送性化合物として 2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール (以下 PBD)

〔ここで PBD のポリ (3-ヘキシル-2, 5-チエニレン) に対する混合割合は 1.4 wt % である〕の 0.4 wt % クロロホルム溶液を用い、スピンコートにより 30 nm の厚みで成膜した。次いで、これを減圧下 60

℃で1時間乾燥した後、その上に陰極として Mg-Ag 合金 (Mg : Ag は重量比で 10 : 1) を 150 nm 蒸着して有機 EL 素子を作製した。蒸着のときの真空度は 3×10^{-6} Torr 以下であった。この素子に暗室内で電圧 19 V を印加したところ、電流密度 602 mA/cm² の電流が流れ、輝度 4.58 cd/m² の赤色の EL 発光が観察された。輝度は輝度計 LS-100 (ミノルタ (株) 製) で測定した。このとき暗室内の明るさは 0.01 cd/m² 以下であった。

【0038】実施例2

電子輸送性化合物として PBD の代わりにアントラキノンを使用した〔ここでアントラキノンのポリ (3-ヘキシル-2, 5-チエニレン) に対する混合割合は 1.5 wt % であった〕以外は実施例1と同じ方法で 30 nm の厚みの発光層をもつ、有機 EL 素子を作成した。この素子を実施例1と同じ方法で輝度を測定したところ、輝度 3.22 cd/m² の赤色の EL 発光が観察された。このとき印加した電圧は 13 V であり、602 mA/cm² の電流が流れた。

【0039】比較例

ポリ (3-ヘキシル-2, 5-チエニレン) に電子輸送性化合物を混合しない以外は実施例1と同じ方法で 30 nm の厚みの発光層を有する有機 EL 素子を作製した。この素子を実施例1と同じ方法で輝度を測定したところ、輝度 0.83 cd/m² の EL 発光が観察されたが、色は確認できなかった。このとき印加した電圧は 15 V であり、602 mA/cm² の電流が流れた。

【0040】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の有機 EL 素子は、従来のものと比較して、低電圧駆動で、しかも輝度が向上しており、バックライトとしての面状光源、フラットパネルディスプレイ等の装置としての使用が可能である。